

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-111713

(43)Date of publication of application : 28.04.1989

(51)Int.Cl. C01G 1/00  
C01G 3/00  
C09D 11/00  
C09D 11/00  
H01B 13/00  
H01L 39/12  
// H01B 12/06

(21)Application number : 62-267349

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 23.10.1987

(72)Inventor : OKAMOTO KOJI

## (54) SUPERCONDUCTING INK

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain superconducting ink capable of forming superconductive film having uniform thickness by several kinds of coating method by mixing naphthenic acid salt, etc., contg. a rare earth metal such as Y, etc., an alkaline earth metal such as Ba, etc., and Cu, etc., respectively, with several kinds of org. resin and org. solvent.

CONSTITUTION: A mixture of each cycloaliphatic carboxylic acid salts such as naphethate, etc., of a rare earth element having tervalent oxidized state such as Y, etc., an alkaline earth element such as Ba, etc., and a metal such as Cu, Ag, Zn, etc., is prepd. Further, said mixture is mixed with an org. resin such as ethyl cellulose resin, etc., and an org. solvent such as terpeneol. Obtd. superconducting ink has a uniform compsn., and the proportion of the components are easily controllable. Moreover, since the metal components such as Y, B, Cu, etc., are dissolved completely in the org. solvent in this superconducting ink, a superconductive film having 0.1W1.0  $\mu$ m uniform thickness and uniform compsn. is obtd. when the ink is coated on a substrate, then cooled slowly after calcining the coated ink at 800W1,000° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-111713

|                         |       |           |                       |
|-------------------------|-------|-----------|-----------------------|
| ⑥ Int. Cl. <sup>4</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号    | ③ 公開 平成1年(1989)4月28日  |
| C 01 G 1/00             | Z A A | 7202-4G   |                       |
|                         | Z A A | 7202-4G   |                       |
| C 09 D 11/00            | P T E | A-8416-4J |                       |
|                         | 1 0 9 |           |                       |
| H 01 B 13/00            | H C U | Z-8632-5E |                       |
| H 01 L 39/12            | Z A A | C-8723-5F |                       |
| // H 01 B 12/06         | Z A A | 8623-5E   | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁) |

④ 発明の名称 超電導体インク

⑪ 特 願 昭62-267349

⑨ 出 願 昭62(1987)10月23日

⑦ 発 明 者 岡 本 浩 治 千葉県市川市高谷2015-7 田中貴金属工業株式会社市川工場内

⑧ 出 願 人 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号 社

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

超電導体インク

## 2. 特許請求の範囲

イットリウムなどの+3価の酸化状態をとる希土類金属を2~15%含むナフテン酸塩などの環状脂肪族カルボン酸塩又は2-エチルヘキサン酸塩などの脂肪族カルボン酸塩のいずれか1種又は2種以上の混合物と、バリウムなどのアルカリ土類金属を5~15%含むナフテン酸塩などの環状脂肪族カルボン酸塩又は2-エチルヘキサン酸塩などの脂肪族カルボン酸塩のいずれか1種又は2種以上の混合物と、銅、銀、亜鉛、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ビスマス、ニッケル、鉛のいずれかを2~15%含むナフテン酸塩などの環状脂肪族カルボン酸塩又は2-エチルヘキサン酸塩などの脂肪族カルボン酸塩のいずれか1種又は2種以上の混合物と、エチルセルローズ樹脂エトセルローズ、エチルヒドロキシエチルセルローズ、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、

天然ロジン、シリアンアスファルト、テルペン系重合樹脂、アルキッド樹脂、炭素樹脂、メラニン樹脂、合成ロジン誘導体樹脂のいずれか1種又は2種以上の混合物と、テルピネオール、メントール、ブチルカルビトール、メチルエチルケトン、プロピレングリコール、エチレングリコール、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ベンジル、アミルアセテート、セルソルブ、ブタノール、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、クロロホルム、四塩化炭素、ピネン、ジベンテン、ジベンテンオキサイド、精油のいずれか1種又は2種以上の混合物とが混合されて成ることを特徴とする超電導体インク。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、超電導体の膜を製造する為の素材である超電導体インクに関する。

(従来の技術)

従来、超電導体の膜を作る技術は、1μm前後の膜はスパッタリング法や蒸着法により基板上に

## 特開平1-111713(2)

作成し、又は15μm前後の膜は超電導体ペーストを基板上にスクリーン印刷機で印刷し、乾燥後300～1000℃で焼成して作成するものであった。

又、アセチルアセトン錯塩、アルキル金属化合物、金属アルコキシドおよび有機酸塩を有機溶媒に溶かし、その溶液を基板上に塗布して焼成することにより超電導体膜の作製が計られている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところで、スパッタリング法や蒸着法は、作成した膜の成分が原料の主成分の成分組成と違ふことが多くて、歩留りが悪く、工業生産性に欠ける上、イットリウム、バリウム、銅等の主成分の成分比をコントロールすることが困難である。さらに局部的に膜を作成したり、複雑な形状のものに膜を作成することが不可能であった。

他方、超電導体ペーストを用いたスクリーン印刷法は、超電導体ペーストが有機溶媒に単にイットリウム、バリウム、銅等の主成分の酸化物微粉末が物理的に分散しているだけである為、均一な厚さの均一な組成の膜を作成することは不可能で

あった。

又アルキル金属化合物、金属アルコキシドは大気中で不安定であり、それらを構成成分とした超電導体有機溶液は安定性に問題があり工業生産性に欠ける。アセチルアセトン錯塩や、有機酸塩を有機溶媒に溶かした超電導体有機溶液は、形状が溶液であるため、粘度のコントロールが不可能なため、焼成後の膜厚のコントロールが困難である。また基板への塗布方法にも限界があり例えば複雑なパターンスクリーン印刷などは低粘度の溶液では、ダレ、エジミなどの印刷性の問題により均一な膜厚が得られず工業生産性に欠く。

(発明の目的)

本発明は、上記問題点を解決すべくなされたもので、均一な成分組成で、その成分の成分比を容易にコントロールでき、各種有機樹脂、有機溶媒の混合比を変えることにより、さまざまな塗布方法によりしかも均一な厚さの超電導体膜を作成することのできる超電導体インクを提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

上記問題点を解決するための本発明の超電導体インクは、イットリウムなどの+3価の酸化状態をとる希土類金属(Ce、Pr、Pm、Tb、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)を2～15%含むナフテン酸塩などの環状脂肪酸カルボン酸塩又は2-エチルヘキサン酸塩などの脂肪酸カルボン酸塩のいずれか1種又は2種以上の混合物と、バリウムなどのアルカリ土類金属(Be、Mg、Ca、Sr)を5～15%含むナフテン酸塩などの環状脂肪酸カルボン酸塩又は2-エチルヘキサン酸塩などの脂肪酸カルボン酸塩のいずれか1種又は2種以上の混合物と、銅、銀、亜鉛、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ビスマス、ニッケル、鉛のいずれかを2～15%含むナフテン酸塩などの環状脂肪酸カルボン酸塩又は2-エチルヘキサン酸塩などの脂肪酸カルボン酸塩のいずれか1種又は2種以上の混合物と、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロー

ス、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、天然ロジン、シリコンアスファルト、テルペン系重合樹脂、アルキッド樹脂、炭素樹脂、メラニン樹脂、合成ロジン誘導体樹脂(変性ロジンのグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル等の1群)のいずれか1種又は2種以上の混合物と、テルピネオール、メンタノール、ブチルカルビトール、メチルエチルケトン、プロピレングリコール、エチレングリコール、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ベンジル、アミルアセテート、セルソルブ、ブタノール、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、クロロホルム、四塩化炭素、ピネン、ジペンテン、ジペンテンオキシド、精油(例えばラベンダー油、ローズマリー油、ダイズ油、ササfras油、テレピン油、ハッカ油、レモン油、オレンジ油、ローズ油、樟腦油、ウイキョウ油)のいずれか1種又は2種以上の混合物とが混合されて成ることを特徴とするものである。

(作用)

## 特開平1-111713(3)

上記構成の超電導体インクは、イットリウム、バリウム、銅等の主成分が有機溶媒に完全に溶解しているので、基板上に塗布した後、900～1000℃で2～8時間焼成して徐々に冷却すると、0.1～1.0μmの均一な厚さでしかも均一な成分組成の超電導体膜が得られる。

また上記構成の超電導体インクは、インク中の主成分であるイットリウム、バリウム、銅等の成分比を容易にコントロールできるので、インク中の組成を変えて所要の成分組成の超電導体膜を得ることが可能である。

さらに上記構成の超電導体インクは、筆めりのみならずスタンプ、スプレー、スクリーン印刷、スピンコーティング法により塗布したり、直接インク中に浸漬して塗布したりできるので、塗布する対象物の形状により制限されることなく超電導体膜を容易に形成でき、その上層所への超電導体膜の形成も容易である。

## (実施例)

本発明による超電導体インクの一実施例を説明

する。イットリウムを10%含む2-エチルヘキサン酸塩10wt%と、バリウムを12%含む2-エチルヘキサン酸塩16.7wt%と、銅を10%含むナフテン酸塩30wt%と、エチルセルロース樹脂35.3wt%と、テルビネオール8wt%を、混合して超電導体インクを作った。

この超電導体インクを、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で安定したZrO<sub>2</sub>(YSZ)基板上にスクリーン印刷にて塗布し、大気中室温にて乾燥後、900℃で8時間焼成し、その後徐々に冷却して0.8μmの均一な厚さの超電導体膜を得た。この得られた超電導体膜の成分組成を検査した処、原料の超電導体インクの主成分の組成と同一であった。

次に他の実施例を説明する。+3価の酸化状態をとる希土類金属であるイットリウムを5%含む2-エチルヘキサン酸塩30wt%と、バリウムを12%含む2-エチルヘキサン酸塩16.7wt%と、銅を10%含むナフテン酸塩30wt%と、エチルヒドロキシエチルセルコースを10wt%と、メンタノールを23.3wt%を、混合して超電導体インクを作

った。

この超電導体インクを、YSZ基板上にスピンコーティングにて塗布し、真空中室温にて乾燥後、900℃で8時間焼成し、その後徐々に冷却して0.3μmの均一な厚さの超電導体膜を得た。この得られた超電導体膜の成分組成を検査した処、原料の超電導体インクの主成分と同一であった。

次いでさらに他の実施例を説明する。イットリウムを5%含むナフテン酸塩20wt%と、バリウムを12%含む2-エチルヘキサン酸塩16.7wt%と、銅を10%含むナフテン酸塩30wt%と、天然コジンを10.3wt%と、テルビネオール10wt%とブチルカルビトールを13wt%を、混合して超電導体インクを作った。

この超電導体インクを、YSZ基板上に筆めりにて塗布し、大気中室温にて乾燥後900℃で8時間焼成し、その後徐々に冷却して0.1μmの均一な超電導体膜を得た。この得られた超電導体膜の成分組成を検査した処、原料の超電導体インクの主成分と同一であった。

尚、上記実施例では超電導体インクをYSZ基板上に塗布しているが、YSZ基板に限るものではない。また基板に塗布する方法は、スプレー、スクリーン印刷、筆めりの他、スタンプ、スピンコーティング等があり、また直接基板をインク中に浸漬する方法がある。

また上記実施例では、基板上に塗布した超電導体インクを大気中及び真空中で乾燥しているが、不活性ガス中で乾燥しても良いものであり、その温度条件も室温に限るものではなく、200℃までならいかなる温度でも良いものである。その乾燥時間も10分～1時間で十分である。

さらに基板に塗布した超電導体インクを乾燥、焼成後、冷却するには、1～10時間かけて室温まで冷却すると良い。

## (発明の効果)

以上の説明で判るように本発明の超電導体インクは、超電導体膜の主成分であるイットリウム、バリウム、銅等が有機溶媒に完全に溶解しているので、基板上に塗布した後、800～1000℃で2～

特開平1-111713(4)

8時間焼成して徐々に冷却すると0.1～1.0 $\mu$ mの均一な厚さで、しかも均一な成分組成の超電導体膜が得られる。また本発明の超電導体インクは、イットリウム、バリウム、銅等の成分比を容易にコントロールできるので、所要の成分組成の超電導体膜を得ることが可能である。さらに本発明の超電導体インクは、塗布する対象物の形状により制限されることなく超電導体膜を容易に形成でき、その上局所への超電導体膜の形成も容易である。

出願人 田中貴金属工業株式会社